

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: 89121422.3

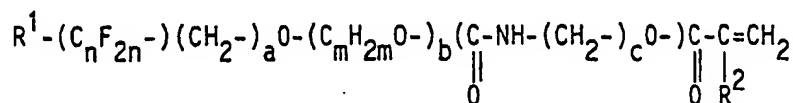
⑤ Int. Cl.⁵: **A61K 6/083, C08F 20/28, C08F 14/18**

⑫ Anmeldetag: 20.11.89

| | |
|---|--|
| <p>Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.</p> <p>③ Priorität: 10.12.88 DE 3841617</p> <p>④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.06.90 Patentblatt 90/26</p> <p>⑥ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE</p> | <p>⑦ Anmelder: Th. Goldschmidt AG Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461 D-4300 Essen 1(DE)</p> <p>Anmelder: GDF GESELLSCHAFT FÜR DENTALE FORSCHUNG UND INNOVATIONEN GMBH Dieselstrasse 6 D-6365 Rosbach(DE)</p> <p>⑦ Erfinder: Fock, Jürgen, Dr. Mörsenbroicher Weg 114 D-4000 Düsseldorf 30(DE) Erfinder: Hahn, Günter, Dr. Elgene Scholle 35 D-4330 Mülheim/Ruhr(DE) Erfinder: Wagenknecht, Günther Bahnhofstrasse 7a D-6363 Echzell(DE)</p> |
|---|--|

⑤ Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und ihre Verwendung in der Dentaltechnik.

⑦ Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

Die Verbindungen können im Dentalbereich, vorzugsweise als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen,

verwendet werden. Die Ester weisen reduzierte Löslichkeit und erhöhte mechanische Festigkeit nach Aushärtung auf und haften an bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat.

EP 0 373 384 A1

Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und ihre Verwendung in der Dentaltechnik

Die Erfindung betrifft neue Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und Verwendung in der Dentaltechnik. Sie betrifft insbesondere solche Verbindungen, die als härtbare Polymerisate im Dentalbereich zur Unterfütterung von Zahnprothesen geeignet sind.

Der Ausdruck (Meth-)acrylsäureester soll dabei bedeuten, daß sowohl Methacrylsäureester wie Acrylsäureester gleichermaßen von der Erfindung erfaßt werden.

Aus der Literatur sind fluorhaltige monomere und oligomere (Meth-)acrylate bekannt. Sie werden zur Herstellung dentaler Prothesen- und Füllungsmaterialien verwendet und verleihen diesen verminderte Wasseraufnahme und verringerte Löslichkeit.

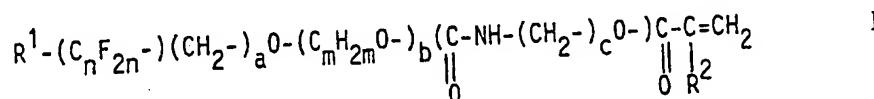
Beispielsweise ist im J.Dent.Res., 58, 1981 bis 1986, die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octafluoropentyl-methacrylat als polymerisierbarer Bestandteil in Zahnfüllmassen beschrieben. Sodann sind fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate, wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-phenyl-2-acryloyloxy-propan aus Org.Coat.Plast.Chem. 42, 204 bis 207, 1980, bekannt.

Weiter werden in der US-PS 4 356 296 ähnliche Verbindungen und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet beschrieben. Die US-PS 4 616 072 offenbart Perfluoralkylmonomethacrylate als hydrophobe Copolymerisate für dentale Füllungsmaterialien. Ebenfalls für die restaurative Zahnmedizin dienen die in den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778 offenbarten Monomeren mit substituiertem Bis-phenyltetrafluorethan.

Diese vorbekannten Monomeren weisen den Nachteil auf, daß bei ihrer Aushärtung im wesentlichen hart-spröde Polymerisate entstehen, was ihre Verwendungsmöglichkeit in der Dentaltechnik stark einschränkt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, härtbare Monomere für den Einsatz in der Dentaltechnik bereitzustellen, welche neben einer reduzierten Löslichkeit und einer erhöhten mechanischen Festigkeit des ausgehärteten Endproduktes insbesondere als Unterfüllungsmaterial für Dentalprothesen mit einer erhöhten Haftung zu bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst neue makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



30

wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,
R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

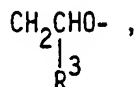
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

Die vorstehende Formel I ist als durchschnittliche, allgemeine Formel eines Makromonomerengemisches zu verstehen. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Individuen insbesondere durch die Anzahl ihrer Oxyalkylengruppen, die mit dem durchschnittlichen Wert von b als Maximum einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht oder dieser angenähert ist.

Die Kettenlänge der Fluoralkylgruppe wird durch den Index n bestimmt. n hat dabei einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12. Ist der zugrunde liegende Alkohol R¹C_nF_{2n}-(CH₂)_aOH eine einzelne Verbindung, ist der Wert von n absolut und entspricht einer ganzen Zahl von 4 bis 12. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem durchschnittlichen oder absoluten Wert von n = 6 bis 10.

Die Hydroxylfunktion des Fluoralkohols kann durch eine oder mehrere CH₂-Gruppe(n) von der Perfluoralkylgruppe getrennt sein. Die Anzahl solcher CH₂-Gruppen ergibt sich aus dem Wert von a. a kann eine ganze Zahl, nämlich 0, 1, 2, 3 oder 4 sein.

Der Index m der Oxyalkylengruppe C_mH_{2m}O- hat einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14. Die Oxyalkylengruppe kann dabei die Struktur



5 , wobei R³ ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, oder CH₂CH₂CH₂CH₂O- haben, wenn für die Herstellung des fluorierten Alkanolpolyethers Tetrahydrofuran verwendet wird.

Beispiele von geeigneten Oxyalkylengruppen sind der Oxypropylen-, Oxybutylen-, Oxyoctylen-, Oxydecylen- und Oxydodecylenrest. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können innerhalb des individuellen Moleküls gleiche oder verschiedene Oxyalkylengruppen aufweisen, so daß der Index m in dem einen Fall als absoluter, in dem anderen Fall als durchschnittlicher Zahlenwert zu verstehen ist. Liegen im gleichen Molekül verschiedene Oxyalkylengruppen nebeneinander - statistisch oder blockweise angeordnet - vor, soll das Molekül frei von Oxyethylengruppen sein. Weist das Molekül nur gleiche Oxyalkylengruppen auf, ist also der Wert m als absolut zu verstehen, folgt aus der Untergrenze von m = 3, daß Oxyethylengruppen ausgeschlossen sind.

15 Verbindungen, die Perfluoralkylgruppen enthalten, sind in der Regel in üblichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich und deshalb schwierig zu handhaben.

Durch die Anwesenheit von Oxyalkylengruppen mit längerkettigen Resten R³ können die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere nach der Polymerisation, wie Hydrophobie und elastisch/plastisches Verhalten, sowie ihre Löslichkeit beeinflusst und dem Anwendungszweck angepaßt werden.

Die Anzahl der Oxyalkylengruppen ergibt sich aus dem Wert von b und beträgt im Mittel 2 bis 30. Bevorzugt ist ein b-Wert von 5 bis 20.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind solche, bei denen im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen für den vorgesehenen Verwendungszweck besonders geeignet sind.

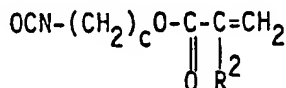
Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit dem Kennzeichen, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

Verbindungen, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen, verbinden hervorragende Eigenschaften mit niedrigem Kosteneinsatz.

Die Synthese von alkoxylierten Perfluoralkanolen erfolgt zweckmäßig durch kationische Polyaddition unter Verwendung von Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid, Bortrifluorid-Etherat und Zinntetrachlorid.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxoalkylenmonoether der allgemeinen Formel

40 $\text{R}^1-(\text{C}_n\text{F}_{2n-1})(\text{CH}_2)_a\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_b\text{H}$
mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



45 in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

Die Indices haben die bereits angegebene Bedeutung.

Im allgemeinen läuft die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen, wie z.B. Raumtemperatur, ab. Mäßiges Erwärmen bis auf etwa 100°C beschleunigt den Ablauf der Reaktion. Auf ein Lösungsmittel kann in den meisten Fällen verzichtet werden. Will man aus verfahrenstechnischen Gründen jedoch nicht auf ein Lösungsmittel verzichten, eignen sich solche Lösungsmittel, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, wie z.B. Toluol oder Xylol. Empfehlenswert ist die Verwendung eines Katalysators für die Reaktion des Isocyanates mit dem Alkohol. Derartige Katalysatoren sind dem Fachmann geläufig und der Literatur zu

entnehmen. Besonders bevorzugt sind Zinnkatalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat und Zinnoctoat.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation ist den Reaktionsansätzen eine hinreichende Menge eines geeigneten Polymerisationsinhibitors zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder t-Butylcatechol.

Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch einerseits ihren makromolekularen Charakter und andererseits ihre ungesättigte Endgruppe aus, die wiederum zur Polymerisation befähigt ist; in der Fachwelt nennt man deshalb diese Verbindungen auch Makromonomere.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als härtbare Monomere im Dentalbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hierfür mit in der Dentaltechnik üblichen Zusatzstoffen compoundingiert. Solche Zusatzstoffe können Füllmittel, wie insbesondere hydrophobierte - Glaskeramik, feinteilige Kieselsäure oder Pigmente oder Modifizierungsmittel sein. Die Modifizierungsmittel dienen dazu, bestimmte anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften, wie Elastizität, Reißfestigkeit, Alterungsbeständigkeit, Verträglichkeit, zu optimieren.

Weitere geeignete Modifizierungsmittel sind Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandiol-dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat.

Den Zubereitungen werden ferner Katalysatoren für die strahlungsinduzierte Polymerisation, wie Benzil-dimethylketal, 2,3-Bornandion, Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% zugestzt. Die Härtung der Zubereitung erfolgt mit Hilfe in der Dentaltechnik üblicher Lampen, deren Strahlung eine Wellenlänge von 200 bis 550 nm hat.

Die Härtung kann auch mit peroxidischen Katalysatoren oder Initiatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Hierzu werden Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, eingesetzt. Bei niedrigen Temperaturen ist eine Vernetzung mit Hilfe von Redox-Initiatoren möglich. Beispiel eines solchen Redox-Initiators ist das System Dibenzoylperoxid/N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin.

Die Compoundierung mit diversen Additiven und die Aushärtung der erfindungsgemäßen (Methacrylsäureester zu anwendungstechnisch optimalen Dentalprodukten geschieht in an sich bekannter Weise und kann bei spielsweise den oben zitierten Publikationen, insbesondere den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778, entnommen werden.

Beispiel

a) Herstellung eines α -Hydroxy- ω -perfluoralkylalkanolpolyethers (nicht erfindungsgemäß)

170 g (ca. 0,37 Mol) Perfluorooctylethanol und 9,2 g Zinntetrachlorid werden in einem Druckreaktor unter Reinstickstoff auf 60°C aufgeheizt und dazu über 3 h 163 g (ca. 2,8 Mol) Propylenoxid gegeben. Nach einer Nachreaktion mit der Dauer von 0,5 h wird abgekühlt. Die an einer Probe des Produktes ermittelte Epoxidzahl von 0,01 zeigt an, daß die Reaktion weitgehend beendet ist. Das Produkt wird mit 25 vol.-%igem Ammoniak neutralisiert, das Wasser bei 80°C und 10 Torr abdestilliert und schließlich in Gegenwart eines Filterhilfsmittels filtriert.

Die naßanalytisch ermittelte Hydroxylzahl beträgt 63, was bei einer angenommenen Funktionalität von 1 einem Molekulargewicht von ca. 890 entspricht.

b) Herstellung eines α -Methacryloyl- ω -perfluoralkanolpolyetherurethans (erfindungsgemäß)

445 g (ca. 0,5 Mol) des α -Hydroxy- ω -perfluoralkanolpolyethers aus a) werden mit 0,3 g 2,6-Di-tert-Butylkresol versetzt und auf 45 bis 50°C erwärmt. Unter stetigem Rühren werden nun 77,5 g (ca. 0,5 Mol) Isocyanatoethylmethacrylat, dem ein Tropfen Dibutylzinndilaurat zugesetzt wurde, zugetropt. Die Reaktionstemperatur sollte 60°C nicht überschreiten. Der Reaktionsverlauf wird im IR-Spektrometer bis zum restlosen Verschwinden der NCO-Absorptionsbande verfolgt, die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 12 h, kann aber durch Hinzufügen von Zinn(II)octoat verkürzt werden. Die Ausbeute beträgt annähernd 100 %. Das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 1040 und entspricht damit dem theoretisch ermittelten Molekulargewicht.

c) Herstellung eines weichbleibenden Unterfütterungsmaterials für Dentalprothesen

60 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung aus b) werden mit 30 Gew.-Teilen 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentandiol-dimethacrylat gemischt. Der Mischung werden 1,5 Gew.-% Di-Benzoylperoxid zugesetzt.

- 5 Zu dieser Lösung werden durch intensives Mischen unter Vakuum im Labor-Planetenmischer 35 Gew.-Teile hydrophobe Kieselsäure zugegeben. Es entsteht eine klar-transparente Paste, die sowohl im Preßs als auch im Injektions-Verfahren als weiches Unterfütterungsmaterial für Dentalprothesen verwendet werden kann. Die Aushärtung erfolgt bei 70 bis 90 °C im Wasserbad innerhalb von 1 bis 3 h.

Tabelle

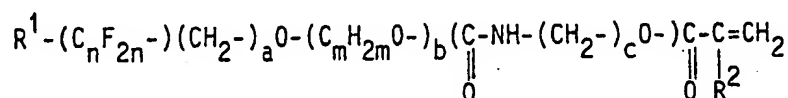
10

| Beispiel | Wasseraufnahme mg/cm ² | Shore A Härte 37 °C |
|--|--------------------------------------|------------------------|
| c) | 0,80 ± 0,20 | 30 - 35 |
| 15 Handelsprodukt auf Silikonbasis | 1,70 ± 0,80 | 30 - 35 |
| Handelsprodukt auf Basis weichgemachter Methacrylate | 6,90 ± 1,20 | 47 - 50 |

20

Ansprüche

- 25 1. Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



30

wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,
R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,
a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

- 35 c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

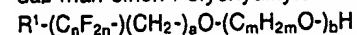
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

- 40 2. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

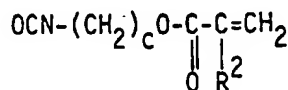
3. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

- 45 4. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



- 50 mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



55

wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in ,an sich bekannter Weise bei Temperaturen

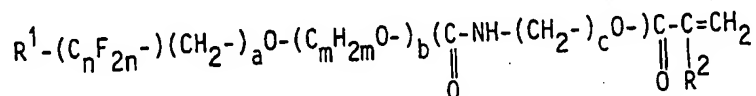
eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

7. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 6 als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von makromonomeren Fluoralkylgruppen aufweisenden (Meth-)acrylsäureestern der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

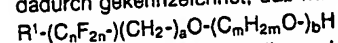
c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

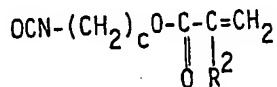
n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 5 als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | EP 89121422.3 |
|---|--|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) X5 |
| A | <u>US - A - 4 508 916</u> (NEWELL et al.) * Ansprüche 1,2,5; Beispiele; Spalte 5, Zeilen 8-12 * | 1,5 | C 07 C 271/16 C 07 C 271/18 C 08 F 14/18 A 61 K 6/083 |
| A | <u>US - A - 4 612 356</u> (FALK) * Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 25-40 * | 1,5 | |
| A | <u>US - A - 4 616 073</u> (ANTONUCCI) * Anspruch 1 * | 1,6 | |
| A | <u>US - A - 4 644 043</u> (OHMORI et al.) * Anspruch 1; Zusammen- fassung * | 1 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) X5 |
| Recherchenort | | | Prüfer |
| WIEN | | | PUSTERER |
| Abschlußdatum der Recherche | | | |
| 06-02-1990 | | | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN | | | E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | | | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | | | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| A : technologischer Hintergrund | | | |
| O : nichtschriftliche Offenbarung | | | |
| P : Zwischenliteratur | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |

THIS PAGE BLANK (US)